

(AL)

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 37 30 410 A1

⑯ Aktenzeichen: P 37 30 410.0
⑯ Anmeldetag: 10. 9. 87
⑯ Offenlegungstag: 7. 4. 88

⑯ Int. Cl. 4:
C03C 3/091
C 03 C 3/093
H 01 L 31/02
H 01 L 27/12
// C03C 17/09,
G09F 9/35

DE 37 30 410 A1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

17.09.86 JP P 218743/86

⑯ Anmelder:

Nippon Electric Glass Co., Ltd., Otsu, Shiga, JP

⑯ Vertreter:

Tetzner, V., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Dr.jur., Pat.- u.
Rechtsanw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Imai, Katsuhiko, Otsu, Shiga, JP; Yamamoto,
Shigeru, Kyoto, JP

⑯ Substrat zur Verwendung bei einem elektronischen Anzeigegerät, einer Solarzelle und dergleichen mit dünnem
Film

Substrat für eine Verwendung in Flüssigkristall-Anzeigegeräten, die dünne Filmtransistoren benutzen, Solarzellen, Elektrolumineszenz-Anzeigegeräten und/oder anderen Geräten, bei denen auf dem Substrat ein dünner Film aus einem Glas gebildet ist. Das Glas ist im wesentlichen frei von Alkalimetallocyd, Bleioxyd und Magnesiumoxyd und besitzt einen hohen chemischen Widerstand. Das Glas enthält im wesentlichen 52 bis 60 Gew.-% SiO₂, 7 bis 14 Gew.-% Al₂O₃, 3 bis 12 Gew.-% B₂O₃, 3 bis 13 Gew.-% CaO, 10 bis 22 Gew.-% BaO, 0 bis 10 Gew.-% SrO, 0 bis 10 Gew.-% ZnO.

Toppled
from
SCT-2005

DE 37 30 410 A1

Patentansprüche

1. Substrat zur Verwendung bei einem elektronischen Anzeigegerät, einer Solarzelle und/oder anderen Einrichtungen, bei denen auf dem Substrat ein dünner Film gebildet ist, dadurch gekennzeichnet, daß dieses Substrat aus einem Glas zubereitet ist, das im wesentlichen frei ist von Alkalimetalloxyd, Bleioxyd und Magnesiumoxyd, das ferner einen hohen chemischen Widerstand besitzt und im wesentlichen — in Gew.-% — 52 bis 60% SiO_2 , 7 bis 14% Al_2O_3 , 3 bis 12% B_2O_3 , 3 bis 13% CaO , 10 bis 22% BaO , 0 bis 10% SrO , 0 bis 10% ZnO enthält.

5 2. Substrat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Glas im wesentlichen — in Gew.-% — 55 bis 10 58% SiO_2 , 8 bis 13% Al_2O_3 , 4 bis 10% B_2O_3 , 4 bis 7% CaO , 11 bis 20% BaO , 0 bis 5% SrO , 0,5 bis 7% ZnO enthält.

Beschreibung

15 Die Erfahrung bezieht sich auf Glassubstrate für eine Verwendung bei Flüssigkristall-Anzeigegeräten, die Dünnfilmtransistoren, sogenannte "TFT" (=thin film transistors), verwenden, ferner bei Solarzellen, Elektrolumineszenz-Anzeigegeräten und/oder anderen Geräten und Einrichtungen, bei denen auf dem Substrat ein dünner Film ausgebildet ist, und insbesondere betrifft die Erfahrung ein solches Substrat, das einen verbesserten chemischen Widerstand besitzt.

20 Ein Glas für die Verwendung bei Solarzellen, das chemisch, elektrisch und physikalisch vergleichbar ist mit Silizium, das durch Aufdampfen auf dem Substrat abgelagert ist, und das insbesondere einen linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten besitzt, der nahezu dem von Silizium über den ganzen Temperaturbereich von der Aufdampfungs temperatur bis hin zur Raumtemperatur gleichkommt, während es gegenüber den im Aufdampfungsprozeß verwendeten Materialien chemisch inert ist, ist in der US-PS 41 80 618 (Druckschrift 1) mit einem Glassubstrat offenbart ist, das ein Alkalierdemetall-Aluminumsilikatglas ist, das im wesentlichen folgende Gewichtsanteile enthält: etwa 55 bis 75% SiO_2 , 5 bis 25% Al_2O_3 und wenigstens ein Alkalierdemetalloxyd, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus 9 bis 15% CaO , 14 bis 20% SrO , 18 bis 26% BaO besteht, sowie Mischungen daraus in einer Gesamtmenge, die einer Molbasis von 9 bis 15% CaO gleichkommt.

25 Die US-Patentschriften 46 34 683 (Druckschrift 2) und 46 34 684 (Druckschrift 3) der Firma Corning Glass Works offenbaren Glassubstrate für eine Verwendung in Flüssigkristall-Anzeigegeräten, in denen TFT benutzt werden, wobei diese Glassubstrate frei sind von Alkalimetallionen, und sie sind transparent, flach, glatt, inert, kompatibel mit Silizium, hinsichtlich der thermischen Ausdehnung, sowie in der Lage, einer Verarbeitungstemperatur von wenigstens 850°C zu widerstehen.

30 Das in der Druckschrift 2 offenbarte Substratglas besteht im wesentlichen aus extrem feinkörnigen Kristallen, die in einer Glasmatrix homogen dispergiert sind; das Basisglas dafür ist im wesentlichen frei von Alkalimetalloxyd und besteht im wesentlichen — in Mol-% — aus 2 bis 6% BaO und/oder SrO , 18 bis 26% Al_2O_3 und 68 bis 80% SiO_2 .

35 Das Substrat gemäß Druckschrift 3 ist aufbereitet aus einem Strontium-Aluminumsilikatglas, das im wesentlichen aus — in Mol-% — etwa 9 bis 12% SrO , 9 bis 12% Al_2O_3 und 77 bis 82% SiO_2 besteht.

40 Allgemein ausgedrückt, wird ein dünner Film, z. B. Silizium, nachdem er aus einem Substrat abgelagert ist, durch Photoätzung in ein gewünschtes Muster geformt, um ein betriebsfähiges Gerät herzustellen. Im Photoätzungsprozeß werden verschiedene Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, Fluorwasserstoffsäure und/oder andere, sowie Alkalilösungen verwendet. Für das Substrat ist es daher erforderlich, daß es einen chemischen Widerstand gegenüber diesen Säuren und alkalischen Lösungen besitzt.

45 In den Druckschriften 1 bis 3 sind die darin offenbarten Substrate chemisch inert gegenüber Materialien, die im Aufdampfungsprozeß verwendet werden, aber diese Druckschriften 1 bis 3 sagen nichts darüber aus, ob diese Substrate gegenüber Materialien, die im Photoätzungsprozeß verwendet werden, inert sind oder nicht.

50 Die in den Druckschriften 1 und 2 und die meisten in der Druckschrift 3 offenbarten Substrate enthalten eine verhältnismäßig große Menge an Al_2O_3 , beispielsweise mehr als 15 Gew.-%. Al_2O_3 neigt dazu, mit Ammoniumionen und Fluorwasserstoffionen von gepufferter Fluorwasserstoffsäure (wobei es sich um Fluorwasserstoffsäure handelt, der Ammoniumfluorid als Puffer zugefügt ist) zu reagieren, die im Photoätzungsprozeß verwendet werden, wobei die Oberfläche des Substrats wolkig-weiß ist. Es ist unmöglich, die weißen Wolken durch ein Säubern mit Wasser oder anderen Lösungen zu entfernen. Obwohl die weißen Wolken beispielsweise durch einen Schwamm abgerieben werden können, ist die Oberfläche des Substrats beschädigt.

55 Einige der in den Druckschriften 1 und 3 offenbarten Substrate enthalten MgO , das ebenfalls mit Ammoniumionen und Fluorwasserstoffionen reagiert, um die Substratoberfläche weiß zu bewölken oder zu trüben.

60 Ferner besitzt das Aluminiumsilikatglas, das in den Druckschriften 1 bis 3 offenbart ist, eine beträchtlich hohe Schmelztemperatur und eine hohe Liquidustemperatur. Daher ist es sehr schwierig, sowohl einen Gegenstand von gewünschter Form zu bilden als auch ein homogenes Glas ohne Blasen, Einschlüsse, Steine, Rillen und dergleichen zu produzieren. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, kann daran gedacht werden, PbO als Flußmittel im Glas zu verwenden. PbO verdampft jedoch von der Glasschmelze und verschmutzt die Umgebung.

65 Ein anderes bekanntes Glas ist ein SiO_2 - B_2O_3 - Al_2O_3 - BaO -Glas, wie es unter der Nr. 7059 von der Firma Corning Glass Works produziert und verkauft wird. Obwohl das Glas einen reduzierten Anteil an Al_2O_3 und kein MgO enthält, ist die Menge an SiO_2 gering, so daß das Glas in seinem Säurewiderstand nicht so zufriedenstellend ist. Daher reagiert das Glas mit Säuren, wie z. B. Schwefelsäure und anderen, die im Photoätzungsprozeß verwendet werden, und die Substratoberfläche ist ebenfalls wolkig-weiß. Das Glas hat ferner keinen ausreichend hohen Beanspruchungs- bzw. Spannungspunkt und besitzt keinen guten Wärmewiderstand.

Dementsprechend ist es eine Aufgabe der vorliegenden Erfahrung, ein Glassubstrat für eine Verwendung in

einem TFT-Flüssigkeitskristall-Anzeigegerät, einer Solarzelle und/oder dergleichen zu schaffen, auf dem ein dünner Film gebildet ist und das einen verbesserten chemischen Widerstand besitzt, insbesondere einen hohen Widerstand gegenüber einer gepufferten Fluorwasserstoffsäure, und das sich ferner leicht schmelzen läßt, zur Entfernung von Blasen, Riefen und anderen Fehlern, und einen ausgezeichneten Wärmewiderstand sowie eine lineare Wärmeausdehnung besitzt.

Kurz gesagt versucht die vorliegende Erfindung SiO_2 mit 52% (Gew.-%) oder mehr zu verwenden, um dadurch den Widerstand gegenüber Schwefelsäure zu verbessern, und einen reduzierten Anteil an Al_2O_3 mit 14 Gew.-% oder weniger ohne Einschluß von MgO zu verwenden, um dadurch den Widerstand gegenüber gepufferten Fluorwasserstoffsäure zu erhöhen. Weiterhin wird die Schmelzeigenschaft des Glases dadurch verbessert, daß es geeignete Mengen an B_2O_3 und CaO enthält.

Ein Substrat zur Verwendung bei einem elektronischen Anzeigegerät, einer Solarzelle und/oder anderen Einrichtungen, bei denen auf dem Substrat ein dünner Film gebildet ist, zeichnet sich erfindungsgemäß durch die im Kennzeichen des Anspruches 1 angegebene Ausbildung und Zusammensetzung aus.

Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung besteht das Glas im wesentlichen aus der im Anspruch 2 angegebenen Zusammensetzung.

Nachfolgend seien die Gründe erläutert, warum die Mengen der Bestandteile in der beschriebenen Weise begrenzt sind.

Eine Verwendung von SiO_2 mit weniger als 52 Gew.-% setzt den Widerstand gegenüber Schwefelsäure in ungünstiger Weise herab und führt zu einem niedrigen Spannungspunkt (Beanspruchungspunkt), was in einem niedrigen Wärmewiderstand resultiert. Dagegen erhöht ein Anteil von mehr als 60 Gew.-% an SiO_2 die Viskosität bei einer hohen Temperatur, und die Schmelzeigenschaft wird reduziert und die Liquidustemperatur wird erhöht, so daß ein Fehler, z. B. eine Entglasung von Cristobalit, im Glas auftreten kann. Daher ist die Menge an SiO_2 innerhalb eines Bereiches von 52 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 55 bis 58 Gew.-% begrenzt.

Wenn der Anteil an Al_2O_3 geringer ist als 7 Gew.-%, dann neigt das Glas zum Entglasen, weil die Liquidustemperatur beträchtlich erhöht wird. Falls jedoch Al_2O_3 über 14 Gew.-% beträgt, dann reagiert das Glas mit der gepufferten Fluorwasserstoffsäure und führt zu einer weißen Wolke in der Substratoberfläche. Daher ist die Menge an Al_2O_3 begrenzt auf 7 bis 14 Gew.-%, vorzugsweise auf 8 bis 13 Gew.-%.

B_2O_3 wird als Flußmittel (Schmelzzusatz) zur Herabsetzung der Viskosität des Glases benutzt und macht es leicht, das Glas zu schmelzen. Falls der Anteil an B_2O_3 kleiner ist als 3 Gew.-%, wird keine Wirkung des Flußmittels erwartet. Übersteigt B_2O_3 aber 12 Gew.-%, dann verschlechtert es den Widerstand gegenüber Schwefelsäure des Glases, und es verringert den Spannungspunkt des Glases, was in einem ungenügenden Wärmewiderstand resultiert. Infolgedessen wird B_2O_3 in einem Bereich von einer Menge von 3 bis 12 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 10 Gew.-% verwendet.

CaO ist ein Bestandteil, der benutzt wird, um das Glas leicht schmelzen zu lassen und die Glasviskosität bei hoher Temperatur herabzusetzen. Um eine Wirkung von CaO zu erzielen, sind wenigstens 3 Gew.-% CaO im Glas erforderlich. Falls aber mehr als 13 Gew.-% enthalten sind, neigt ein sich daraus ergebendes Glas dazu, in der gepufferten Fluorwasserstoffsäure wolzig-weiß zu werden. Daher ist der CaO -Anteil auf 3 bis 13 Gew.-%, vorzugsweise 4 bis 7 Gew.-% zu begrenzen.

BaO ist ein Zusatzstoff zur Verbesserung der Schmelzeigenschaft und Formungseigenschaft des Glases ohne eine Herabsetzung des Widerstandes gegenüber der gepufferten Fluorwasserstoffsäure des Glases. Um den Effekt des BaO sicherzustellen, müssen wenigstens 10 Gew.-% BaO im Glas zugegeben werden; es können jedoch nicht mehr als 22 Gew.-% verwendet werden, weil der Spannungspunkt herabgesetzt wird, mit einer Verringerung des Wärmewiderstandes des Glases. Daher beträgt die Menge an BaO 10 bis 22 Gew.-%, vorzugsweise 11 bis 20 Gew.-%.

SrO mit bis zu 10 Gew.-% kann für einen gleichartigen Zweck wie BaO verwendet werden. Übersteigt es jedoch 10 Gew.-%, dann erhöht sich die Entglasung des Glases in unvorteilhafter Weise. Vorzugsweise wird SrO unterhalb 5 Gew.-% verwendet.

Eine Verwendung von ZnO bis zu 10 Gew.-% erhöht den Widerstand gegenüber gepufferten Fluorwasserstoffsäure. Eine übermäßige Verwendung über 10 Gew.-% läßt ein resultierendes Glas leicht entglasen und verringert den Spannungspunkt, mit einem reduzierten Wärmewiderstand.

Das Substratglas gemäß der vorliegenden Erfindung kann eine kleine Menge an ZrO_2 und TiO_2 enthalten, die die Eigenschaften des Glases nicht beeinträchtigen. Ferner kann das erfindungsgemäß Substratglas wenigstens ein Veredlungsmittel enthalten, wie z. B. As_2O_3 , Sb_2O_3 , F_2 , Cl_2 , SO_3 und/oder andere.

Beispiele

Die Proben 1 bis 10 in den Tabellen 1 und 2 sind solche gemäß der vorliegenden Erfindung, und die Proben 11 und 12 sind Vergleichsproben. Probe 11 ist das Glassubstrat der oben beschriebenen Nr. 7059 der Firma Corning Glass Works.

Jede der Proben 1 bis 12 wurde wie folgt hergestellt: Mischen von Rohmaterialien, um eine Charge zu bilden, die jeweils eine in den Tabellen gezeigte Zusammensetzung besitzt; Schmelzen der Charge in einem Platin-Schmelzriegel bei einer Temperatur von 1550°C während 16 Stunden, um ein geschmolzenes Glas zu bilden; Ausgießen des geschmolzenen Glases auf eine Kohlenstoffplatte, um eine Glasplatte zu bilden. Dann wurden die Oberflächen der Probenglasplatten poliert.

Jede Probe wurde Tests ausgesetzt, um den Widerstand gegenüber Schwefelsäure und den Widerstand gegenüber Fluorwasserstoffsäure zu messen.

Der Widerstand gegenüber Schwefelsäure wurde bewertet durch Betrachten des Oberflächenzustandes jeder Probenglasplatte, nachdem die Probe in eine wäßrige Lösung mit 10 Gew.-% Schwefelsäure bei 8°C während

drei Stunden eingetaucht worden ist. Eine Probe wurde als schlecht in ihrem Widerstand gegenüber Schwefelsäure angesehen, wenn sie eine weiße wolkige Oberfläche oder einen ernsthaft rauen Oberflächenzustand, wie z. B. eine gesprungene Oberfläche, hatte, und sie wurde in den Tabellen mit x markiert. Eine andere Probe, die eine leicht rauhe Oberfläche hatte, wurde als nicht gut angesehen und durch ein Δ in den Tabellen markiert. Eine Probe, die einen polierten Oberflächenzustand beibehielt, wurde als gut beurteilt und durch O in den Tabellen markiert.

Tabelle 1

10	Bestandteile	Proben					
		1	2	3	4	5	6
15	SiO ₂ (Gew.-%)	55,8	55,8	55,8	55,8	55,5	56,5
20	Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	10,0	10,0	11,0	11,0	11,0	9,0
25	B ₂ O ₃ (Gew.-%)	7,0	9,0	7,0	7,0	9,0	6,0
30	CaO (Gew.-%)	6,0	6,0	5,0	5,0	5,0	7,0
35	BaO (Gew.-%)	17,3	16,3	15,3	16,3	13,2	18,7
40	SrO (Gew.-%)	1,0	1,0	3,0	1,0	5,0	1,0
45	ZnO (Gew.-%)	2,6	2,6	2,6	3,6	1,0	1,5
50	As ₂ O ₃ (Gew.-%)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
55	MgO (Gew.-%)	—	—	—	—	—	—
60	PbO (Gew.-%)	—	—	—	—	—	—
65	Spannungspunkt (°C)	624	624	632	628	623	635
70	Temperatur (°C) für 10 ^{2.5} Poise	1511	1461	1481	1492	1503	1518
75	Widerstand zu Schwefelsäure	O	O	O	O	O	O
80	Widerstand zu Fluorwasserstoffsäure	O	O	O	O	O	O

O = gut.
 Δ = nicht gut.
 x = schlecht.

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

Bestandteile	Proben						5
	7	8	9	10	11	12	
SiO ₂ (Gew.-%)	57,5	55,5	56,0	55,8	49,0	55,0	
Al ₂ O ₃ (Gew.-%)	11,5	12,0	10,0	10,5	11,0	15,0	
B ₂ O ₃ (Gew.-%)	8,0	8,0	5,0	9,0	15,0	—	10
CaO (Gew.-%)	7,0	4,5	7,0	6,0	—	9,0	
BaO (Gew.-%)	13,7	13,0	16,1	15,8	25,0	—	
SrO (Gew.-%)	1,0	1,5	3,0	—	—	—	15
ZnO (Gew.-%)	1,0	5,2	2,6	2,6	—	10,5	
As ₂ O ₃ (Gew.-%)	0,3	0,3	0,3	0,3	—	—	
MgO (Gew.-%)	—	—	—	—	—	6,0	20
PbO (Gew.-%)	—	—	—	—	—	4,5	
Spannungspunkt (°C)	643	631	626	624	590	656	
Temperatur (°C) für 10 ²⁵ Poise	1505	1486	1493	1467	1470	1360	25
Widerstand zu Schwefelsäure	○	○	○	○	×	○	
Widerstand zu Fluorwasser- stoffsäure	○	○	○	○	△	×	

○ = gut.
△ = nicht gut.
× = schlecht.

Der Widerstand gegenüber gepufferter Fluorwasserstoffsäure wurde dadurch beurteilt, daß der Oberflächenzustand jeder Probenglasplatte betrachtet wurde, nachdem sie in eine gepufferte Fluorwasserstoffsäure getaucht wurde, die 30 Gew.-% Ammoniumfluorwasserstoffsäure, 6 Gew.-% Fluorwasserstoffsäure und als Ausgleich Wasser enthielt. Solche mit einer offensichtlich weißen wolkigen Oberfläche wurde als schlecht beurteilt und durch × in den Tabellen markiert, und eine solche mit einer dünnen weißen wolkigen Oberfläche wurde als nicht gut beurteilt und durch △ in den Tabellen markiert. Eine Probe ohne weiße Wolke wurde als gut beurteilt und in den Tabellen durch ○ markiert.

Aus den Tabellen 1 und 2 läßt sich ersehen, daß die Proben 1 bis 10 gemäß der vorliegenden Erfindung in ihrem Widerstand gegenüber Schwefelsäure und gepufferter Fluorwasserstoffsäure ausgezeichnet sind.

Die Tabellen 1 und 2 geben einen Spannungspunkt und eine Temperatur für eine gegebene Viskosität von 10²⁵ Poise für jedes Probenglas wieder. Die erfindungsgemäßen Proben 1 bis 10 haben Spannungspunkte oberhalb 600°C und besitzen daher einen ausgezeichneten Wärmewiderstand.

Weiterhin ist für die Proben 1 bis 10 gemäß der vorliegenden Erfindung eine Viskosität von 10²⁵ Poise bei einer Temperatur unterhalb 1520°C realisiert, die beachtlich niedrig ist. Demzufolge ist das erfindungsgemäße Glas gut in seiner Glasschmelzeigenschaft.

30

35

40

50

55

60

65

- Leerseite -